

УДК 621.43.056+519.6

Д. А. ДОЛМАТОВ

*Национальный аэрокосмический университет им. Н. Е. Жуковского «Харьковский авиационный институт», Украина***НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ NO<sub>x</sub>  
ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ГОРЕНИИ**

*Статья посвящена математическому моделированию генерации NO, N<sub>2</sub>O и NO<sub>2</sub> в зонах горения с температурой менее 1700K при наличии эффектов, связанных с воздействием электрического разряда на реагирующий поток. Рассмотрены основные механизмы реакций, установлена взаимосвязь между интенсивностью производства перекисных соединений и радикалов в непосредственной окрестности разряда и генерацией оксидов азота в сравнительно низкотемпературной среде. Исследован вклад дополнительного электрохимического производства NO<sub>x</sub> при различной температуре среды и концентрации важнейших реагентов.*

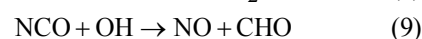
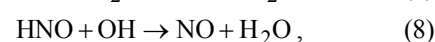
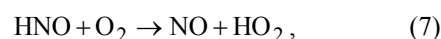
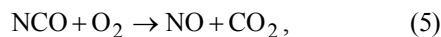
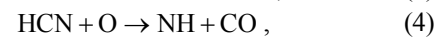
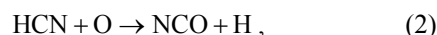
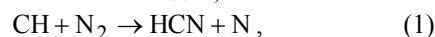
**Ключевые слова:** температура зоны реакции, механизм окисления азота, остаточные эффекты, перекисный радикал, дополнительная эмиссия.

**Общие вопросы низкотемпературной эмиссии NO<sub>x</sub>**

Существующие программы снижения эмиссии газотурбинных и поршневых двигателей предусматривают уменьшение концентраций NO<sub>x</sub>, CO и C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> в выхлопе тепловых двигателей с достаточно широким диапазоном температур горения и различными типами рабочего процесса. Перспективность электрической стимуляции углеводородно-воздушного пламени [1, 2] делает актуальным изучение аспектов образования NO<sub>x</sub> в различных зонах электрохимического пламени. Следует заметить, что синтез NO и N<sub>2</sub>O в теле, непосредственной окрестности разряда и высокотемпературном участке горения, обусловленный реакциями возбужденных частиц с высокой пороговой температурой реакции и электронно-ионными реакциями, согласно новейшим данным исследований [3], не является единственным источником загрязнения продуктов сгорания NO<sub>x</sub>. Традиционный для большинства типов пламен низкотемпературный механизм Фенимора [4] при наличии электромагнитного воздействия на поток и остаточных концентраций продуктов реакций возбужденных частиц (причем продуктов реакций, находящихся в основном квантовом состоянии в достаточно удаленных от разряда участках пламени) может несколько видоизменяться и приводить к дополнительной генерации как собственно NO, так и N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и NO<sub>2</sub>. В отличие от механизма Зельдовича [4, 5], производство оксидов азота в углеводородных пламенах по низкотемпературным механизмам не находится в линейной зависимости от температуры

пламени как для термического, так и для электрохимического горения, в связи с чем повышается ценность численных и натуральных экспериментов по изучению процессов образования NO<sub>x</sub> для различных температур и химических составов зоны реакции.

Поскольку подавляющее большинство авиационных камер сгорания используют в качестве топлива керосин, целесообразно при математическом моделировании настоящей задачи рассматривать низкотемпературные механизмы формирования окислов азота, включающие реакции с участием достаточно тяжелых алкильных радикалов, т.е. дополнить базовый механизм Фенимора (ниже приведены некоторые основные стадии):



уравнениями с участием алкильных радикалов с более высокими углеродными числами, поскольку при расщеплении молекул керосиновых топлив на ранних участках горения данный тип реагентов зачастую превалирует над собственно CH. Для электрохимических керосино-воздушных пламен, кроме того, следует учитывать изменение концентраций

промежуточных реагентов вследствие воздействия разряда на пламя в первую очередь, дополнительное производство  $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{OH}$ .

### Поля температуры и концентраций реагентов в электрохимическом пламени

При математическом моделировании горения топлива в настоящей работе использовалась модель трехмерной реагирующей сжимаемой среды, основанная на осредненных по Фавру уравнениях Навье - Стокса, уравнениях Максвелла для зоны горения с наложенным электромагнитным полем, модель Аррениуса для определения скорости элементарной реакции, уравнение транспортного сечения для электронных и ионных реакций и фильтрованный по относительным коэффициентам чувствительности генеральный баланс горения керосина [4, 6]. Гипотеза суммарной электронейтральности распространена на некоторую окрестность разряда для устранения противоречий, связанных с ионным дрейфом, газодинамическим сносом заряженных частиц и размытием поперечной зоны электрохимических реакций. Для уменьшения времени расчета система уравнений для непосредственной окрестности и ствола разряда была дополнена полуэмпирическими зависимостями концентраций характерных ионных реагентов  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{N}^+$ ,  $\text{HO}^-$  [7], основанных на допущении о квазиравновесности скорость определяющих реакций производства - расходования перечисленных компонент и имеющих вид

$$[\text{N}^+] = F_1 \left( T, e^{-\frac{E}{RT}}, [\text{O}_2] \right) \cdot F_2(j), \quad (10)$$

где  $[\text{N}^+]$  – концентрация иона  $\text{N}^+$ ;

$F_1$ ,  $F_2$  – полиномиальные функции, описывающие вклад температуры и плотности тока соответственно.

В качестве стимулирующего воздействия использовался СВЧ-разряд с постоянной частотой 5 ГГц и диаметром ствола разряда 3 мм. Зона горения при выключенной стимуляции характеризуется температурой в диапазоне 1450 - 1720 К. На рис. 1 представлено температурное поле в окрестности разряда (без учета колебательной и электронной температур в стволе разряда при прохождении импульса). Давление в камере сгорания равно 5 атм, распределение начальных диаметров капель топлива: нормальное - в диапазоне 10 - 20 мкм, координата стимулирующего разряда - 0,1 длины камеры сгорания от сечения распыления топлива. При моделировании сделано допущение о стационарной природе протекающих процессов, позволяющее ис-

пользовать уравнения магнитной газодинамики реагирующих сред в квазистационарной постановке для всего моделируемого пространства.

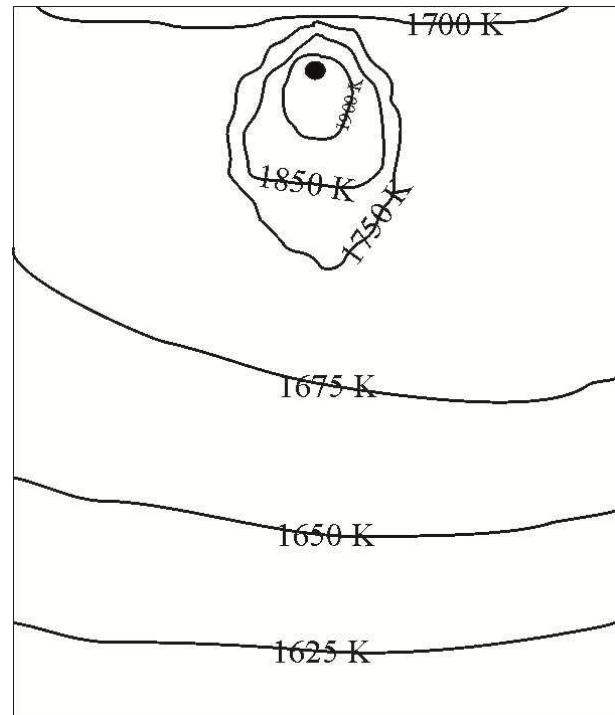


Рис. 1. Температура в окрестности стимулирующего разряда

Как видно из рис. 1, при рассматриваемых условиях зона стимуляции температуры пламени занимает сравнительно небольшой (менее 30 мм в длину и до 21 мм в ширину) участок и слабо влияет на поле параметров в целом. Вместе с тем следует отметить значительный прирост концентраций кислородсодержащих соединений вида  $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{OH}$  на существенном расстоянии от зоны стимуляции. При обычном горении без присутствия разряда изолиния мольной доли  $\text{HO}_2$   $2 \cdot 10^{-5}$  практически совпадает с изотермой 1675 К (рис. 1), мольная доля  $\text{H}_2\text{O}_2$  не превышает  $5 \cdot 10^{-6}$  во всем моделируемом объеме. Напротив, при наличии СВЧ-стимуляции пламени наблюдается существенное увеличение концентраций названных пероксидных соединений и радикалов как в непосредственной окрестности разряда, так и в свободной от электрохимических реакций зоне (рис. 2, 3). Поскольку электронно-ионные реакции свойственны только стволу разряда и небольшой его окрестности, очевидно, данный эффект обусловлен вторичными по отношению к электрохимическим процессам реакциям, т.е. реакциям, протекающим с участием не непосредственно ионов и электронов, а продуктов их реакций с обычными компонентами горящей углеводородно-воздушной смеси. Установить

точную взаимосвязь между конкретными реакциями зоны электрохимического горения и дополнительным производством гидроксильных соединений на данном этапе исследований затруднительно из-за большого количества потенциальных источников вышеназванных реагентов. Можно отметить, что в образовании  $\text{HO}_2$ ,  $\text{OH}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  несомненно велика роль возбужденных нейтральных частиц [8], поскольку зона распространения этих соединений в электрохимических пламенах значительно больше зоны электронно-ионных реакций.

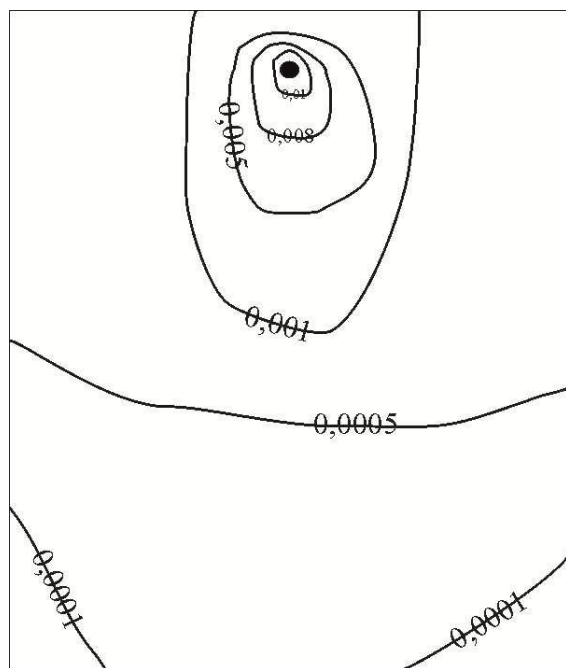


Рис. 2. Мольная доля  $\text{HO}_2$

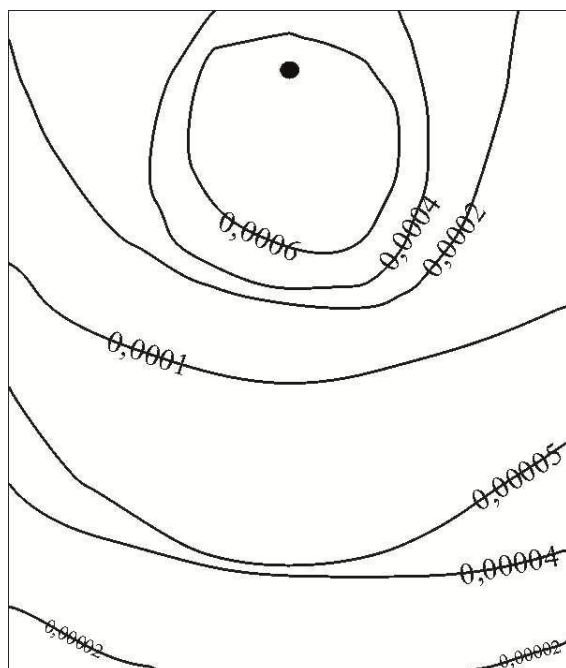
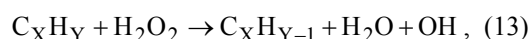
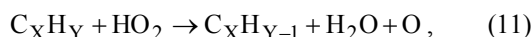
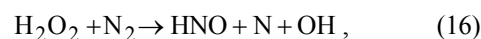
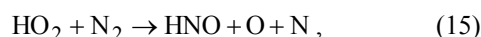


Рис. 3. Мольная доля  $\text{H}_2\text{O}_2$

Как видно из рис. 2, 3, СВЧ-разряд в рассматриваемом случае при слабом воздействии на поле температур оказывает существенное влияние на поля концентраций практически во всем объеме участка первичного горения. Повышение концентрации  $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , несомненно, приводит к образованию дополнительных алкильных реагентов, поскольку данные перекисные гидроксильные соединения обладают высоким окислительным потенциалом по механизмам



что приводит к дополнительному образованию активных радикалов  $\text{O}$  и  $\text{OH}$ , а также повышению степени расщепленности алкильных радикалов. Оба типа продуктов реакции (алкильные радикалы высокой степени расщепления и атомарный кислород) участвуют в образовании оксидов азота при низкой температуре по механизмам:



где  $\text{C}_X\text{H}_{Y(\text{low})}$  – алкильный радикал с малым числом атомов водорода.

Несомненно, для пламен с различным содержанием остаточных углеводородов интенсивность реакций (11) - (13) и (14) будет существенно различаться, поскольку их скорость зависит не только от концентрации  $\text{C}_X\text{H}_Y$  и  $\text{C}_X\text{H}_{Y(\text{low})}$ , но и от углеродного числа в исходном алкильном радикале, которое для керосиновых пламен может варьироваться в диапазоне 1 - 8 (без учета сажеобразования и маловероятной при рассматриваемых температурах реакции роста углеродной цепи). Согласно данным физических экспериментов [3], скорости химически подобных реакций данного типа при прочих равных условиях могут отличаться как менее чем на 25%, так и на 3 порядка и более. Одним из приоритетов дальнейших исследований является также изучение влияния положения стимулирующего разряда и его вольтамперной и частотной характеристик на кинетическую схему горения и итоговую эмиссию, поскольку химический состав зоны разряда, как было отмечено [8], оказывает значительное влияние на процессы электрохимического горения. Тем не менее, полученные результаты математического моделирования пламени в силу масштаба изменения концентраций гидроксидов позволяют исследовать закономерности низкотемпературного производства различных оксидов азота в широком диапазоне параметров среды.

### Генерация оксидов азота в низкотемпературном стимулированном пламени

В ходе моделирования процессов горения керосина были получены данные о концентрациях различных типов оксидов азота на участках стимулированного и нестимулированного пламени. На рис. 4, 5 представлено распределение NO, N<sub>2</sub>O и NO<sub>2</sub> как функции мольных долей HO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в стимулированном пламени. Также приведено для сравнения распределение означенных оксидов азота по соответствующим зонам термического пламени, т.е. в точках пространства, соответствующих положению контрольных точек стимулированных пламен.

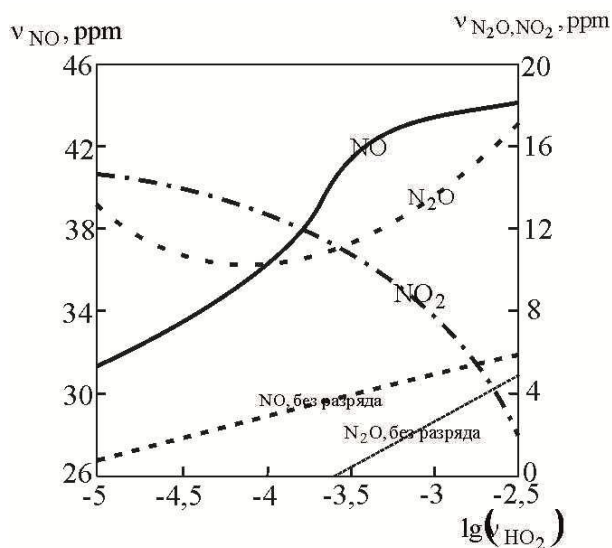


Рис. 4. Зависимость концентрации оксидов азота от мольной доли HO<sub>2</sub> (1600 - 1700 К)

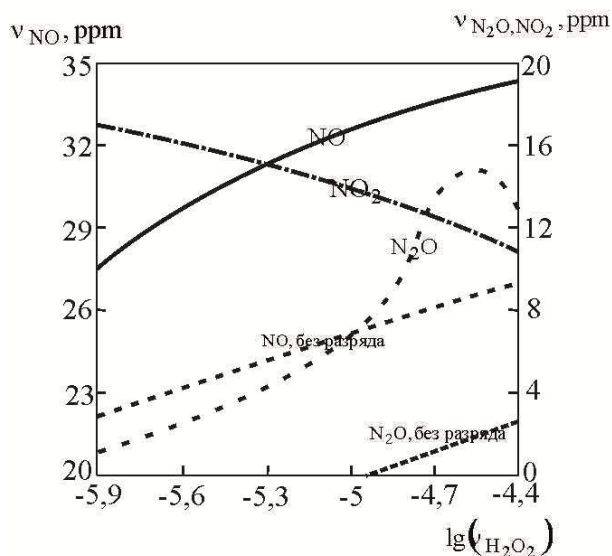


Рис. 5. Зависимость концентрации оксидов азота от мольной доли H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1450 - 1650 К)

Как видно из рис. 4, 5, производство NO<sub>2</sub> в значительной мере обусловлено именно наличием разряда и связанных с ним остаточных эффектов в виде перекисных радикалов (при этом по мере роста концентрации HO<sub>2</sub> в среде, хорошо коррелирующего с температурой зоны реакции, содержание диоксида азота снижается). Генерация основного загрязнителя выхлопа NO при высоком содержании HO<sub>2</sub> имеет нелинейную зависимость от этого радикала (рис. 4, в отличие от строго линейного роста при термическом механизме синтеза). Наиболее интересна обнаруженная сложная зависимость концентрации N<sub>2</sub>O в реагирующей среде от двух пероксидных радикалов (рис. 4, 5), обладающая минимумом как функция v<sub>HO<sub>2</sub></sub> и максимумом - как функция v<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>, причем в обоих случаях без явно выраженной зависимости от температуры реакционной зоны.

Суммарный выход NO<sub>x</sub>, как следует из результатов моделирования, в значительной степени зависит от низкотемпературных механизмов генерации, поскольку термический механизм, как и высокоэнергетический ионно-возбужденный, релевантны лишь для непосредственной окрестности разряда и не могут в полной степени объяснить выявленное нелинейное распределение NO<sub>x</sub> в зоне горения. Дальнейшие исследования данной проблематики предполагают численное моделирование электрохимического горения при более широком спектре граничных условий для выявления взаимосвязи генерации оксидов азота с механизмами реакций и общего влияния параметров разряда и среды в точке стимуляции на эмиссионные характеристики пламени.

### Литература

1. Афанасьев, В. В. Диагностика и управление устойчивостью горения электрическими полями и разрядами [Текст] : дис. ... д-ра техн. наук : 05.07.05 : защищена 11.11.04 / Афанасьев Владимир Васильевич. – Казань, 2004. – 305 с.
2. Долматов, Д. А. Регулирование воздушного горения углеводородов разрядами малой длины [Текст] / Д. А. Долматов // Вестник двигателестроения. – 2011. – № 2. – С. 41–51.
3. LEEDS – Reaction Kinetic Database [Text]/ University of Leeds, 2004. – 890 p.
4. Варнатц, Ю. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ [Текст] / Ю. Варнатц, У. Маас, Р. Дибл. – М. : Физматлит, 2006. – 352 с.
5. Фролов, Ю. В. Теория горения и взрыва [Текст] / Ю. В. Фролов. – М. : Наука, 1981. – 412 с.
6. Atkins, P. W. Physical Chemistry [Text] / P. W. Atkins. – Freeman, N.Y., 1996. – 690 p.

7. Bamford, C. H. *Comprehensive chemical kinetic*[Text] : in 22 vol. / C. H. Bamford, G. F. S. Tipper (ed.). – Elsevier, Amsterdam / Oxford / NY. – 1968 – 1985. – Vol. 15, №2. – P. 13-25.

8. Долматов, Д. А. *Математическое моделирование горения гетерогенной смеси при дополнительной стимуляции* [Текст] / Д. А. Долматов, М. Хаджиганд // *Авиационно-космическая техника и технология*. – 2014. – № 8 (115). – С. 89-93.

*Поступила в редакцию 01.06.2015, рассмотрена на редколлегии 17.06.2015*

**Рецензент:** д-р техн. наук, проф. зав. каф. С. В. Епифанов, Национальный аэрокосмический университет им. Н. Е. Жуковского «Харьковский авиационный институт», Харьков.

### НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНЕ УТВОРЕННЯ $\text{NO}_x$ ПРИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОМУ ГОРІННІ

*Д. А. Долматов*

Стаття присвячена математичному моделюванню генерації  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  і  $\text{NO}_2$  в зонах горіння з температурою нижче від 1700К при наявності ефектів, що пов'язані з впливом електричного розряду на реагуючу течію. Розглянуто основні механізми реакцій, встановлено взаємозв'язок між інтенсивністю утворення перекисних з'єднань та радикалів у безпосередньому доквіллі розряду та генерацією оксидів азоту у середовищі з відносно низькою температурою. Досліджено вклад додаткового електрохімічного утворення  $\text{NO}_x$  при різній температурі середовища та концентрації найважливіших реагентів.

**Ключові слова:** температура зони реакції, механізм окислення азоту, залишкові ефекти, перекисний радикал, додаткова емісія.

### LOW TEMPERATURE $\text{NO}_x$ GENERATION IN ELECTROCHEMICAL FLAME

*D. A. Dolmatov*

The article is dedicated to mathematical modeling of the  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{NO}_2$  generation in the flame zones with temperature lower than 1700K and in presence of electro chemical effects, produced by interaction of reaction flow with electrical discharge. The main reaction mechanisms were investigated. There was discovered a link between  $\text{HO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  production near discharge domain and low temperature domain  $\text{NO}_x$  generation. The additional electro chemical production of  $\text{NO}_x$  during various domain temperature and most important reagents concentration has been investigated.

**Key words:** reaction zone temperature, nitrogen oxidation mechanism, remnant effects, peroxide radical, additional emission.

**Долматов Дмитрий Анатольевич** – канд. техн. наук, доцент кафедры теории авиационных двигателей, Национальный аэрокосмический университет им. Н. Е. Жуковского «ХАИ», Харьков, Украина, e-mail: ditrihantelson@yandex.ru.